

1 WO 92/10310

CYS.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 670 495**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **90 15671**

(51) Int Cl⁸ : C 08 J 7/04; H 05 F 1/02; B 05 D 5/12; C 08 L 25:04

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 14.12.90.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.06.92 Bulletin 92/25.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : *Société Anonyme dite SOCIETE
NATIONALE ELF AQUITAINE — FR.*

(72) Inventeur(s) : Verzaro Francis et Segui Yvan.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Boillot Marc Société Nationale Elf
Aquitaine Département Propriété industrielle.

(54) Procédé pour déposer un film mince antistatique à la surface d'un objet façonné, dont au moins la partie superficielle est en un polymère ou copolymère de styrène, et conférer ainsi audit objet un antistatisme durable.

(57) On opère en produisant un flux gazeux réactif du type plasma froid par action d'un champ électrique continu, alternatif ou pulsé de fréquence inférieure à 500 kHz et en particulier allant de 0 Hz à 100 kHz sur une atmosphère gazeuse constituée en partie ou en totalité d'une composante hydrocarbonée, qui consiste en un ou plusieurs hydrocarbures en C₁ à C₄, notamment méthane, et dont la pression est maintenue entre 1 Pa et 60 Pa, et en maintenant l'objet façonné, en dessous de son point de ramollissement, au contact du flux gazeux réactif pendant une durée suffisante pour déposer à la surface dudit objet un film dérivant de la composante hydrocarbonée et ayant une épaisseur comprise entre 10 nm et 1500 nm. L'objet ainsi revêtu présente un antistatisme durable.

FR 2 670 495 - A1



L'invention se rapporte à un procédé pour déposer un film mince et antistatique à la surface d'un objet façonné, dont au moins la partie superficielle est en un polymère ou copolymère de styrène, et conférer ainsi audit objet un antistatisme durable.

Le polystyrène, modifié ou non par un élastomère comme le polybutadiène, se transforme facilement par moulage par injection ou par extrusion et thermoformage en objets façonnés qui trouvent un débouché dans le domaine du conditionnement et dans celui des biens d'équipement.

Le polystyrène étant un isolant électrique, comme la quasi-totalité des matières plastiques, les objets façonnés en polystyrène accumulent en surface les charges électrostatiques avec comme inconvénients d'une part l'attraction des poussières par la surface chargée électrostatiquement et d'autre part la production de décharges électrostatiques au toucher de l'objet pendant sa manutention ou son utilisation.

Actuellement, la solution la plus courante pour éliminer l'électricité statique portée par les objets façonnés à partir d'une matière plastique et notamment à partir d'un polystyrène, consiste à incorporer à ladite matière plastique, avant son façonnage, un additif, dit additif antistatique, choisi parmi les composés chimiques, par exemple dérivés d'ammonium quaternaire ou encore amines éthoxylées, qui comportent une partie polaire et d'autre part sont susceptibles de migrer à la surface de l'objet façonné, ce qui permet d'augmenter la conductivité de surface dudit objet et ce faisant de réduire la tendance de l'objet façonné à accumuler les charges électrostatiques en surface.

Une telle façon de procéder présente certains inconvénients majeurs. Tout d'abord, l'effet antistatique n'a qu'une durée limitée dans le temps, environ 1 à 2 mois, et dans tous les cas on observe une décroissance dudit effet au cours du temps. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les additifs antistatiques ne sont pas liés à la matrice polymérique avec comme conséquence qu'un simple lavage de la surface de l'objet façonné peut éliminer lesdits additifs. En outre, l'effet antistatique est mal contrôlé. Après

disparition de cet effet, il peut apparaître au cours du temps une deuxième vague de diffusion de l'additif antistatique vers la surface de l'objet et l'effet antistatique peut réapparaître lorsque cette vague atteint
5 ladite surface. Toutefois, durant ce temps, l'objet a été privé de toute propriété antistatique. De plus, l'effet antistatique dépend du degré d'humidité de l'air ambiant et, en atmosphère sèche, on observe une diminution sensible dudit effet.

10 Dans la recherche de solutions permettant d'éliminer l'électricité statique portée par un objet façonné en un polymère ou copolymère de styrène autrement qu'en incorporant un additif antistatique au polymère ou copolymère avant son façonnage, on a trouvé qu'en utilisant la
15 technologie du plasma froid dans des conditions spécifiques, on pouvait, à partir d'un précurseur gazeux renfermant un ou plusieurs hydrocarbures en C_1 à C_7 , déposer un film mince antistatique à la surface de l'objet façonné et par la même conférer audit objet ainsi revêtu un antistatisme durable,
20 par suite des excellentes propriétés antistatiques du film déposé et de son adhérence satisfaisante à l'objet façonné.

L'invention propose donc un procédé pour déposer un film mince antistatique à la surface d'un objet façonné, dont au moins la partie superficielle est en un polymère ou
25 copolymère de styrène, et conférer ainsi audit objet un antistatisme durable, ledit procédé se caractérisant en ce que l'on produit un flux gazeux réactif du type plasma froid en générant un champ électrique continu, alternatif ou pulsé ayant une fréquence inférieure à 500 kHz, de préférence de
30 0Hz à 100 kHz, dans une atmosphère gazeuse constituée en partie ou en totalité d'une composante hydrocarbonée, qui consiste en un ou plusieurs hydrocarbures en C_1 à C_7 et dont la pression dans ladite atmosphère gazeuse est comprise entre 1 Pa et 60 Pa, plus particulièrement entre 1 Pa et 50 Pa, et
35 l'on maintient l'objet façonné, à une température inférieure à son point de ramollissement, de préférence entre 10°C et 60°C, au contact du flux gazeux réactif ainsi produit pendant une durée suffisante pour déposer à la surface dudit objet un film dérivant de la composante hydrocarbonée et dont

l'épaisseur est comprise entre 10 nm et 1500 nm et de préférence entre 100 nm et 1000 nm.

Comme il est connu dans l'art (cf., par exemple, l'encyclopédie de KIRK-OTHMER intitulée *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, Third Edition, Supplement Volume, page 614), le terme "plasma froid" désigne un plasma gazeux hors équilibre thermodynamique pour lequel la température des électrons est très élevée par rapport à la température des autres espèces contenues dans le plasma, cette dernière température restant proche de la température ambiante.

Avantageusement, le champ électrique est généré avec une densité de puissance inférieure à 150 mW par cm^3 de plasma et plus spécialement comprise entre 5 mW et 120 mW par cm^3 de plasma.

Dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la production du flux gazeux réactif, par action du champ électrique sur l'atmosphère gazeuse constituée en partie ou en totalité de la composante hydrocarbonée, et la mise en contact de l'objet façonné à traiter avec le flux gazeux réactif sont généralement réalisées simultanément dans une même zone de traitement dite zone plasma. Dans ce cas, l'objet façonné à traiter est placé dans la zone plasma pendant toute la durée du traitement. Il est également possible de produire le flux gazeux réactif dans une première zone, dite zone plasma, puis d'effectuer dans une seconde zone la mise en contact de l'objet façonné à traiter avec ledit flux gazeux réactif.

Lorsque l'atmosphère gazeuse n'est constituée qu'en partie par la composante hydrocarbonée, le complément consiste en une composante gazeuse non hydrocarbonée formée d'un ou plusieurs gaz tel que l'hydrogène, l'azote, les gaz rares et notamment l'argon. La proportion de la composante gazeuse non hydrocarbonée dans l'atmosphère gazeuse est telle que la pression partielle de la composante hydrocarbonée dans l'atmosphère gazeuse soit comprise dans les intervalles définis précédemment.

Les hydrocarbures en C_1 à C_7 à partir desquels on peut former la composante hydrocarbonée sont notamment des alcanes en C_1 à C_7 tels que méthane, éthane, propane, butane,

des alcènes en C₂ à C₇ tels que éthylène, propylène, butène, des alcynes en C₂ à C₇ tels que acétylène, ou encore des hydrocarbures cycliques en C₄ à C₇ tels que benzène, toluène, cyclohexane.

5 Le champ électrique continu, alternatif ou pulsé de fréquence inférieure à 500 kHz et de préférence allant de 0Hz (champ continu) à 100 kHz, que l'on utilise selon l'invention, peut être généré par tout système approprié de
10 génération d'un champ électrique fonctionnant en courant continu, alternatif ou pulsé. Le courant alternatif ou pulsé utilisé pour générer le champ électrique alternatif ou pulsé a une fréquence inférieure à 500 kHz et de préférence allant de 10 Hz à 100 kHz. Le système générateur du champ électrique
15 peut être, par exemple, un système du type à couplage inductif ou un système du type à couplage capacitif utilisant deux électrodes entre lesquelles le champ électrique est généré.

Le polymère ou copolymère de styrène, qui forme au moins la partie superficielle de l'objet façonné à traiter
20 selon l'invention et qui le plus souvent constitue la totalité de la matière dudit objet, peut être un homopolymère de styrène, un copolymère de styrène et d'un ou plusieurs comonomères insaturés tels que alpha-méthylstyrène, acrylonitrile, anhydride maléique, pour lequel le styrène est
25 en proportion pondérale majoritaire, un homopolymère ou un copolymère de styrène tel que précité, en particulier copolymère styrène/acrylonitrile, modifié par incorporation d'un élastomère, notamment polybutadiène ou copolymère éthylène/propylène, dans la masse dudit homopolymère ou
30 copolymère de styrène au cours de sa synthèse, ou encore un copolymère séquencé de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène ou isoprène, à teneur pondérale majoritaire en styrène.

Le polymère ou copolymère de styrène, qui est utilisé
35 pour fabriquer les objets façonnés, notamment châssis de radio ou de téléviseur, pièces de réfrigérateurs, éléments pour sanitaires, meubles, emballages laitiers, boîtes de rangement, que l'on traite selon l'invention, peut encore renfermer des additifs tels que des charges, des colorants,

des pigments, des agents de renforcement fibreux comme les fibres de verre, des antioxydants, des stabilisants thermiques.

L'invention est illustrée par l'exemple suivant donné
5 à titre non limitatif.

EXEMPLE :

A partir d'un polystyrène choc (polystyrène modifié par un polybutadiène) exempt d'additif antistatique, on réalisait des feuilles ayant une épaisseur de 0,35 mm en
10 opérant par moulage par compression et on prélevait sur ces feuilles des échantillons en forme de disques ayant un diamètre égal à 5 cm, puis soumettait lesdits échantillons à un traitement selon l'invention

Le traitement des échantillons était réalisé dans une
15 enceinte de type capacitif dans laquelle étaient montées deux électrodes horizontales en forme de disques de 7 cm de diamètre et distants de 4 cm, ces électrodes étant connectées aux bornes d'un générateur de courant alternatif extérieur à l'enceinte, ledit générateur fournissant un courant
20 électrique alternatif ayant une fréquence de 20 kHz avec une densité de puissance de 10 mW par cm³ de plasma. L'enceinte de traitement était pourvue, en outre, d'un conduit d'amenée du précurseur gazeux du flux gazeux réactif, débouchant à proximité de l'espace entre les électrodes, et était
25 également connectée à l'aspiration d'une pompe primaire permettant de maintenir la pression désirée à l'intérieur de l'enceinte.

L'échantillon à traiter était placé entre les électrodes de l'enceinte de manière à reposer sur l'électrode
30 inférieure et de ce fait ledit échantillon se trouvait directement dans la zone d'action du flux gazeux réactif résultant de l'action du champ électrique, prenant naissance entre les électrodes lorsque ces dernières sont mises sous tension, sur le précurseur gazeux, à savoir méthane dans cet
35 exemple, injecté dans l'enceinte, à l'intérieur de laquelle la pression était maintenue à une valeur de 10 Pa par action de la pompe primaire. L'échantillon à traiter était à température ambiante.

Après une durée de traitement du disque échantillon par le flux gazeux réactif égale à 30 minutes, qui permettait de déposer un film antistatique, dérivant du précurseur méthane et présentant une épaisseur d'environ 210 nm, à la surface dudit disque échantillon, ce dernier était retiré de l'enceinte et laissé au contact de l'atmosphère ambiante.

Les disques échantillons, traités selon l'invention, étaient ensuite soumis à des mesures d'antistatisme après des durées variables.

Aux fins de comparaison, à partir d'un polystyrène choc antistatique commercial consistant en un polystyrène choc similaire à celui utilisé pour le traitement selon l'invention mais rendu antistatique par incorporation, dans sa masse, de 0,6 % en poids d'un additif antistatique du type amine éthoxylée, on préparait des disques témoins de mêmes dimensions que les disques traités selon l'invention, puis soumettait également les disques témoins à des mesures d'antistatisme comparables à celles effectuées sur les disques traités selon l'invention.

Dans son principe, la mesure d'antistatisme consiste à déposer, par décharge couronne, une quantité déterminée de charges en une zone de la surface du disque à étudier, puis à mesurer en fonction du temps, à l'aide d'une sonde électrostatique, la variation du potentiel de surface en cette zone.

Une décroissance lente du potentiel de surface traduit un mauvais comportement antistatique du substrat, tandis qu'une décroissance très rapide dudit potentiel est liée à un très bon comportement antistatique du substrat.

Le comportement antistatique d'un substrat peut être caractérisé par une grandeur appelée temps de demi-décharge (en abrégé $t^{1/2}$) et représentant le temps au bout duquel le potentiel de surface en un point du substrat est égal à la moitié du potentiel de surface initial après la charge. Les valeurs du temps de demi-décharge peuvent aller de zéro (cas d'un substrat conducteur) à l'infini (cas d'un substrat parfaitement isolant).

On donne dans le tableau I les valeurs (moyenne sur dix essais) du temps de demi-décharge déterminées pour les disques échantillons traités selon l'invention au bout de différentes durées D représentant le temps écoulé à partir de la date de traitement desdits échantillons.

Le tableau I renferme également, aux fins de comparaison, les valeurs (moyenne sur dix essais) du temps de demi-décharge déterminées pour les disques témoins au bout de différentes durées D représentant le temps écoulé à partir de la fabrication desdits disques témoins.

TABLEAU I

	Echantillons	Selon l'invention			Témoins		
15	D (jours)	0	77	200	4	12	60
	t ^{1/2} secondes	60	85	95	58	66	>200

L'examen des résultats figurant au tableau I fait ressortir que les échantillons traités selon l'invention pour les rendre antistatiques présentent un comportement antistatique substantiellement amélioré dans le temps par rapport aux échantillons témoins rendus antistatiques par la solution conventionnelle consistant à incorporer un additif antistatique dans la masse du polymère.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour déposer un film mince antistatique à la surface d'un objet façonné, dont au moins la partie superficielle est en un polymère ou copolymère de styrène, et conférer ainsi audit objet un antistatisme durable, caractérisé en ce que l'on produit un flux gazeux réactif du type plasma froid en générant un champ électrique continu, alternatif ou pulsé ayant une fréquence inférieure à 500 kHz, dans une atmosphère gazeuse constituée en partie ou en totalité d'une composante hydrocarbonée, qui consiste en un ou plusieurs hydrocarbures en C₁ à C₇ et dont la pression dans ladite atmosphère gazeuse est comprise entre 1 Pa et 60 Pa et l'on maintient l'objet façonné, à une température inférieure à son point de ramollissement, au contact du flux gazeux réactif ainsi produit pendant une durée suffisante pour déposer à la surface dudit objet un film dérivant de la composante hydrocarbonée et dont l'épaisseur est comprise entre 10 nm et 1500 nm.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le champ électrique généré pour produire le flux gazeux réactif a une fréquence allant de 0Hz à 100 kHz.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression de la composante hydrocarbonée dans l'atmosphère gazeuse est comprise entre 1 Pa et 50 Pa.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'objet façonné est maintenu à une température comprise entre 10°C et 60°C au contact du flux gazeux réactif.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la durée du contact entre l'objet façonné et le flux gazeux réactif est choisie pour déposer un film dérivant de la composante hydrocarbonée ayant une épaisseur comprise entre 100 nm et 1000 nm à la surface de l'objet façonné.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse consiste en totalité en la composante hydrocarbonée.

- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, outre la composante hydrocarbonée, l'atmosphère gazeuse renferme également une composante gazeuse non hydrocarbonée formée d'un ou plusieurs gaz tels que l'hydrogène, l'azote, les gaz rares et notamment l'argon.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les hydrocarbures en C_1 à C_7 à partir desquels on forme la composante hydrocarbonée sont choisis parmi les alcanes en C_1 à C_7 , notamment méthane, éthane, propane, butane, les alcènes en C_2 à C_7 , notamment éthylène, propylène, butène, les alcynes en C_2 à C_7 , notamment acétylène, et les hydrocarbures cycliques en C_4 à C_7 , notamment benzène, toluène, cyclohexane.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polymère ou copolymère de styrène, qui forme au moins la partie superficielle de l'objet façonné à traiter et qui le plus souvent constitue la totalité de la matière dudit objet, est un homopolymère de styrène, un copolymère de styrène et d'un ou plusieurs comonomères insaturés tels que alpha-méthylstyrène, acrylonitrile, anhydride maléique, pour lequel le styrène est en proportion pondérale majoritaire, un homopolymère ou un copolymère de styrène tel que précité, en particulier copolymère styrène/acrylonitrile, modifié par incorporation d'un élastomère, notamment polybutadiène ou copolymère étylène/propylène, dans la masse dudit homopolymère ou copolymère de styrène au cours de sa synthèse, ou encore un copolymère séquencé de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène ou isoprène, à teneur pondérale majoritaire en styrène.
- 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la production du flux gazeux réactif et la mise en contact dudit flux gazeux réactif avec l'objet façonné sont réalisées simultanément dans une même zone de traitement, dite zone plasma.

- 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le champ électrique utilisé pour la production du flux gazeux réactif est généré entre deux électrodes, l'objet façonné à traiter étant placé entre lesdites électrodes.
- 5 12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on produit le flux gazeux réactif dans une première zone, dite zone plasma, et l'on effectue dans une seconde zone la mise en contact de l'objet façonné à traiter avec le flux gazeux réactif produit dans la
- 10 première zone.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le champ électrique est généré avec une densité de puissance inférieure à 150 mW par cm^3 de plasma et plus spécialement comprise entre 5 mW
- 15 et 120 mW par cm^3 de plasma.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2670495

N° d'enregistrement
national

FR 9015671
FA 451378

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	WORLD PATENTS INDEX (LATEST), accession no 86-127680, Semaine 20, Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-61 064 734 (HITACHI K.K.) 03-03-1986 * Abrégé *	1-5,7- 11
Y	--- VIDE, COUCHES MINCES, no. 212 (supplément), 1982, pages 331-335; J.P. BEAUDELLE et al.: "Couches minces de polymère obtenues par polymérisation de l'éthylène dans une décharge électrique" * 2. appareillage; 3 condition de dépôt * & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 4, 1982, abrégé no. 17132r	1-5,7- 11
A	--- EP-A-0 127 149 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD) * Page 1, paragraphe 2; page 2, paragraphe 2 *	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 006, no. 208 (C-130), 20 octobre 1982; & JP-A-57 115 431 (MITSUBISHI YUKA K.K.) 17-07-1982 * Abrégé *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL5)
		B 05 D C 08 J B 29 C H 05 F
Date d'achèvement de la recherche 25-07-1991		Examineur BROTHIER J-A.L.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)